

PRIORITY DOCUMENT

REC'D 17 MAR 1995
WIPO PCT

08702628

Bescheinigung

Die Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien in
40191 Düsseldorf hat eine Patentanmeldung unter der Be-
zeichnung

"Schaumkunststoff aus Einweg-Druckbehältern"

am 24. Februar 1994 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wie-
dergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentan-
meldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die
Symbole C 08 G 18/72, C 08 G 18/10, C 08 G 18/79,
C 08 L 75/04, C 08 J 9/14 und F 16 L 59/00 der Interna-
tionalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 30. September 1994
Der Präsident des Deutschen Patentamts
Im Auftrag

asko

Aktenzeichen: P 44 05 983.3

HENKEL KGaA
TTP/Patente C/M/A
Dr. Mathes/Ge
21.02.1994

P a t e n t a n m e l d u n g
H 1215

"Schaumkunststoff aus Einweg-Druckbehältern"

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Herstellung von Schaumkunststoffen aus Einweg-Druckbehältern sowie diese Schaumkunststoffe selbst und deren Verwendung.

Schaumkunststoff sind Werkstoffe zelliger Struktur, z.B. aus PU, PS, PE oder PVC. Sie entstehen entweder durch drucklose Schaumerzeugung (z.B. mechanisch) oder durch plötzliches Entspannen von (z.B. verflüssigtem) Gas enthaltenden Polymeren oder Prepolymeren. Wird der Schaumkunststoff erst am Ort seiner Verwendung erzeugt, so spricht man von einem Ortschaum (DIN 18159). Die zu verschäumende Zusammensetzung befindet sich dabei in der Regel in Einweg-Druckbehältern (Aerosoldosen). Ortschäume aus Polyurethan dienen vor allem im Bauwesen zum Dichten, Dämmen und Montieren, z.B. von Fugen, Dachflächen, Fenstern und Türen.

Die Herstellung von Polyurethan-Schaumkunststoffen aus Einweg-Druckbehältern ist bekannt. Dabei wird ein isocyanatgruppenhaltiges Prepolymer durch Reaktion von Polyolen unter Zusatz eines Schaumstabilisators und Katalysators sowie gegebenenfalls von Weichmachern, Flammschutzmitteln und weiteren Zusatzstoffen mit organischen Di- und/oder Polyisocyanaten hergestellt. Diese Umsetzung erfolgt in Gegenwart von verflüssigtem Treibgas in einem

...

Druckbehälter. Nach Abschluß der Prepolymerbildung kann der Schaum über ein Ventil dosiert ausgetragen werden. Der Schaum besitzt eine sahnige Konsistenz und härtet durch Einwirkung von Umgebungsfeuchtigkeit, z.B. aus der Luft unter Volumenvergrößerung aus (Einkomponentenschaum). Unmittelbar vor der Anwendung kann man auch aus einem weiteren Druckbehälter ein Aktivierungsmittel zugeben. Dieses bewirkt eine schnellere, klebfreie Durchhärtung des Schaumes (Zweikomponentenschaum). Das Aktivierungsmittel kann ein kurzkettiges Diol sein, z.B. Ethylen-, Propylen-Glykol, Butandiol-1,4 oder Glyzerin.

Ein derartig konfektioniertes Ausgangsprodukt zur Herstellung von Einkomponenten-Polyurethan-Schaumstoffen wird in der DD 298 647 beschrieben. Zur Verbesserung des Brandverhaltens und zur Verringerung der Lunker-Häufigkeit wird dort vorgeschlagen, daß das Polyol des isocyanatgruppenhaltigen Prepolymeren eine Mischung aus 8 bis 40 Masseanteilen (in %) Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 1 000 g/Mol und aus 60 bis 92 Masseanteilen (in %) eines tertiären Aminogruppen enthaltenden Polyetheralkohols ist.

In der DE 40 25 843 wird eine lagerstabile Einkomponenten-Mischung zur Herstellung von Polyurethan-Schaum beschrieben, wobei die Mischung ein Prepolymeres mit einer dynamischen Viskosität von 200 bis 4 000 mPa·s, gemessen bei 20 °C und ein Gehalt an NCO-Gruppen von 13 bis 15 Gew.-% enthält. Auch hier verläuft die Bildung des Prepolymeren in der Aerosoldose.

Analog dazu wird auch in der DE 39 11 784 das Prepolymer entweder direkt in der Aerosoldose oder in einem anderen Druckbehälter hergestellt.

...

In den obigen Anmeldungen wurde ein Umweltproblem gelöst: Anstelle von Treibgasen wie FCKW, FKW, HFCKW und HFKW wurden umweltverträglichere Treibgase (CO_2 und NO_2) verwendet.

Ein weiterer kritischer Punkt ist die Zusammensetzung des NCO-Polymeren. Es wird nämlich praktisch ohne Ausnahme direkt in den Druckbehältern aus Gemischen von technischem Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) der Funktionalität 2,3 bis 2,7 und aus Polyolen mit einem NCO : OH-Verhältnis von 3 bis 10, vorzugsweise von 4 bis 6 : 1 in Gegenwart eines tertiären Amins als Katalysator hergestellt. Wegen des Überschusses an MDI liegt noch viel freies, nicht umgesetztes MDI vor, und zwar in einer Größenordnung von ca. 7 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtinhalt des Druckbehälters. Wegen dieses Gehaltes an monomerem MDI müssen die Zusammensetzungen mit "mindergiftig, enthält Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat" und dem Gefahrensymbol "Andreaskreuz" gekennzeichnet werden. Würde man anstelle von MDI leichter flüchtige Polyisocyanate zur Herstellung des Polymeren einsetzen, so enthielten die Reaktionsmischungen ebenfalls größere Mengen an nicht umgesetztem Diisocyanat. Laut Gefahrstoff-Verordnung müßten diese Produkte dann sogar mit "giftig" und mit dem Gefahrensymbol "Totenkopf" gekennzeichnet werden. Wegen dieser verstärkten Giftigkeit wurden derartige Diisocyanate in Dämm- und Montageschäumen aus Aerosoldosen nicht angewendet. Außerdem sind die Aushärtungszeiten von Polymeren aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanaten zur Verwendung als einkomponentige Dämm- und Montageschäume zu lang. Deshalb wird für diesen Einsatzzweck tatsächlich nur MDI verwendet.

Die aus den Polymeren herstellten Schaumkunststoffe stellen kein Problem dar, da das freie MDI mit Wasser reagiert und so als Harnstoff-Einheit fest mit dem vernetzten Polyurethan verbunden ist.

...

Problematisch ist aber dagegen die Entsorgung von Resten solcher Prepolymeren in den Einweg-Druckbehältern. Nach den geltenden abfallrechtlichen Bestimmungen in Deutschland sind sie als Sonderabfall zu entsorgen. Die Kosten für diese Entsorgung steigen wegen des begrenzten Deponieraumes immer weiter. Es besteht daher ein Bedarf nach Dämm- und Montageschäumen, deren Reste oder Abfall leicht zu entsorgen sind.

Naheliegend wäre es, die Dämm- und Montageschäume aus anderen Polymeren als PU herzustellen, z.B. aus Polystyrol.

Die erfindungsgemäße Lösung besteht jedoch darin, daß der in dem Druckbehälter verbliebene Rest der Zusammensetzung mit dem Isocyanat-Polymeren als reaktiver Komponente spätestens 24 Stunden nach der Verschäumung einen Gehalt an Diisocyanat-Monomeren von weniger als 2,0, insbesondere weniger als 1,0 und vor allem weniger als 0,5 Gew.-% hat, bezogen auf die Zusammensetzung insgesamt. Vorzugsweise werden diese Werte bereits nach 2 Stunden oder gar nach 0,5 Stunden erreicht. Zweckmäßigerweise hat die Zusammensetzung bereits vor der Verschäumung einen so niedrigen Gehalt an Diisocyanat-Monomeren.

Das wird vorzugsweise dadurch erreicht, daß das Prepolymere bereits vor der Verschäumung solche niedrige Gehalte an Diisocyanaten hat, z.B. weil man es destilliert hat. Es kann aber auch zweckmäßig sein, die Diisocyanat-Monomeren durch Zusatz von Trimerisierungskatalysatoren unmittelbar vor oder nach der Verschäumung zu polymerisieren. Im Falle von Einkomponentensystemen ist es auch möglich, nach der Verschäumung der zurückbleibenden Zusammensetzung eine OH-Verbindung zuzusetzen, insbesondere einen Monoalkohol.

...

Die Zusammensetzung besteht notwendigerweise aus mindestens einem Isocyanat-Prepolymeren, mindestens einem Katalysator für die Reaktion der Isocyanat-Gruppe mit der OH-Gruppe, mindestens einem Treibmittel und mindestens einen Schaumstabilisator. Darüber hinaus können noch weitere Additive zugesetzt werden, z.B. Lösungsmittel, Flammenschutzmittel, Weichmacher, Zellregler und Alterungsschutzmittel.

Unter einem "Isocyanat-Prepolymeren" wird ein Oligomeres mit reaktiven NCO-Gruppen verstanden, welches als Voraddukt am Aufbau des Polymeren beteiligt ist. Bei den Isocyanaten handelt es sich vorzugsweise um aliphatische Diisocyanate mit 2 bis 36, insbesondere mit 4 bis 7 C-Atomen oder um cycloaliphatische Diisocyanate mit 5 bis 30, insbesondere mit 8 bis 15 C-Atomen. Es können aber auch aromatische Diisocyanate mit 8 bis 20, insbesondere mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen verwendet werden. Die Diisocyanate sollten spätestens bei 180 °C bei 10 mbar sieden. Konkrete Beispiele für geeignete Diisocyanate sind: Hexamethylendiisocyanat (HDI), Tetramethylendiisocyanat (TMDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Toluylendisocyanat (TDI), Toluylendisocyanat (2,6-TDI), m-Tetramethylxylenediisocyanate (m-TMXDI), p-Tetramethylxylenediisocyanate (p-TMXDI), Trimethylhexamethylendiisocyanat (TMDI), Dimeryldiisocyanat (DDI), p-Phenylendiisocyanat (PPDI), Naphthylen-1,5'-diisocyanat (NDI), Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Tolidindiisocyanat (TODI), Bis(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H12-MDI), 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methyl-cyclohexylisocyanat (IMCI), Phenylisocyanat sowie Esterisocyanate aus Isocyanatocarbonsäurechloriden und silylierten Polyalkoholen (siehe Mormann: Tetrahedron Letters 28 (1987) 3087 ff und Mormann: Makromol. Chem., Makrom. Symp. 25 (1989) 117 ff).

Von den Diisocyanaten sind die bevorzugt, deren NCO-Gruppen eine unterschiedliche Reaktivität haben. Sie ermöglichen die Herstellung von monomerenarmen Prepolymeren aus Polyolen ohne Destillation. Diisocyanate in diesem Sinne sind z.B. Isophorondiisocyanat und Toluylendiisocyanat. Bevorzugt werden Prepolymere aus IPDI mit TMP (Trimethylolpropan), sofern diese monomerenarm hergestellt wurden. Ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanprepolymeren mit geringem Restmonomerengehalt wird in der EP 0 150 444 beschrieben. Demnach soll in einem ersten Reaktionsschritt das Diisocyanat mit einem mehrfunktionellen Alkohol im Verhältnis OH : NCO zwischen 4 und 0,55 umgesetzt werden. Nach Abreaktion praktisch aller schnellen NCO-Gruppen mit einem Teil der vorhandenen OH-Gruppen wird in einem zweiten Reaktionsschritt ein - im Verhältnis zu den weniger reaktiven NCO-Gruppen des Isocyanats des Reaktionsschrittes I - reaktiveres Diisocyanat äquimolar oder im geringen Überschuß, bezogen auf noch freie OH-Gruppen zugesetzt. Gewünschtenfalls können Katalysatoren zugesetzt oder höhere Temperaturen angewendet werden. Der Inhalt der EP 0 150 444 wird ausdrücklich auch zum Bestandteil dieser Anmeldung gemacht.

Die Diisocyanate können auch bis zu einem molaren Anteil von 40, insbesondere 20 % durch Mono- oder Tri-Isocyanate ersetzt werden. Konkrete Beispiele sind: Phenylisocyanat.

Aus den Diisocyanaten können ohne weitere reaktive Komponente Isocyanat-Prepolymere hergestellt werden, indem sie zu Isocyanuraten trimerisiert werden. Diese Reaktion läuft bekanntlich in Gegenwart geeigneter Trimerisierungskatalysatoren ab (siehe z.B. Kunststoff-Handbuch, Bd. 7, Polyurethane, Seite 108). Besonders vorteilhaft sind Gemische aus Cyclotrimerisaten aus aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanaten, insbesondere Mischtrimerivate daraus.

...

Die Isocyanat-Polymeren können aber auch durch Reaktion von Diisocyanaten mit Polyolen in Gegenwart geeigneter Katalysatoren hergestellt werden. Derartige Katalysatoren sind solche, die die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der OH-Gruppe beschleunigen, nicht jedoch deren Trimerisierung. Konkrete Beispiele sind Dimorpholinodiethylether, Bisdimethylaminoethylether, Dabco X-DM (Fa. Air Products) sowie N-Ethylmorpholin. Unter Umständen können aber auch andere Katalysatoren in Frage kommen, wenn sie die Isocyanatgruppen während der Lagerung nicht trimerisieren, z.B. N-substituierte Morpholine sowie deren Mischungen mit Propylenoxid-Addukten des Triethanolamins, sowie die bekannten Metallkatalysatoren, insbesondere des Zinns.

Als Polyole zur Herstellung der Prepolymeren können alle üblichen hydroxylgruppenhaltigen Polyester und Polyether verwendet werden.

Als Polyester können Ester von Dicarbonsäuren, bevorzugt aliphatische Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, die mit mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen umgesetzt werden, Anwendung finden, wobei diese ebenfalls freie OH-Gruppen zur Reaktion aufweisen müssen. Beispiele für aliphatische Dicarbonsäuren sind Pimelinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure sowie vorzugsweise Bernstein- und Adipinsäure und aromatische Dicarbonsäuren wie Phthalsäure und Terephthalsäure. Als zwei- oder mehrwertige Alkohole können Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3 Propylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan sowie 1,4-Butandiol und 1,6 Hexandiol zur Anwendung kommen.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden, die keine freien Epoxidgruppen aufweisen und durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines

wenigstens teilweise olefinisch ungesättigten Fettsäure enthaltenden Fettsäuregemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglyceridderivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt worden sind (siehe DE 36 26 223). Als Polyether können die nach dem bekannten Verfahren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest und einem Startermolekül, das 2 bis 4 aktive Wasserstoffatome enthält, hergestellten Produkte Verwendung finden. Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3, Propylenoxid, 1,2- bis 2,3-Butylenoxid und Ethylenoxid. Als Startermoleküle kommen in Betracht: Wasser, Dicarbonsäuren, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose sowie amonogruppenhaltige Verbindungen. Weitere Polyole sind: Polycarbonatpolyole und Dimerdiole (Fa. Henkel).

Aus den Diisocyanaten und den Polyolen werden auf bekannte Art und Weise die Isocyanat-Polymeren hergestellt. Zur Herstellung von monomerenarmen Isocyanat-Prepolymeren werden die im Überschuß vorhandenen flüchtigen Isocyanate bei Temperaturen von 100 bis 160 °C im Vakuum unter Verwendung eines Dünnsschicht- oder Kurzweg-Verdampfers abdestilliert. Konkretere Angaben zur Herstellung von monomerenarmen Isocyanat-Prepolymeren durch Destillation werden z.B. in der DE 41 40 660 angegeben. Dort werden Ether- und Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von Polyhydroxypolyethern und Toluylendiisocyanat hergestellt, die einen NCO-Gehalt von 11,8 bis 14,4 Gew.-%, eine mittlere NCO-Funktionalität von 3,1 bis 4,0 und einen Gehalt an freiem Toluylendiisocyanat von weniger als 0,1 Gew.-% aufweisen. Der Inhalt dieser Schrift wird ausdrücklich auch zum Inhalt der vorliegenden Patentanmeldung gemacht, soweit er sich auf die Herstellung

der Prepolymeren bezieht. Nicht einbezogen wird dagegen die Anwendung der dortigen Prepolymeren zur Herstellung von Polyurethanlacken.

Auch in den Patentschriften DE 15 95 273 und US 4 128 825 wird die Herstellung bestimmter Polyaddukte des TDI mit Restmonomerengehalten von minimal 0,2 % beschrieben. Auch hier wird die Herstellung dieser Prepolymeren ausdrücklich in die vorliegenden Anmeldung einbezogen.

Von den beiden Möglichkeiten monomerenarne Isocyanat-Prepolymere herzustellen, wird die Destillation gegenüber der Herstellung mit unterschiedlich reaktiven Diisocyanatgruppen bevorzugt. Das hat zur Folge, daß dann die Prepolymere nicht wie bisher üblich in dem Druckgefäß hergestellt werden können, sondern außerhalb des Druckgefäßes.

Unabhängig von der Art ihrer Herstellung sind die monomerenarme Isocyanat-Prepolymeren durch folgende Merkmale charakterisiert: Sie haben einen Gehalt an Isocyanat-Monomeren von weniger als 3,0, insbesondere weniger als 1,0, vor allem weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Prepolymere. Sie haben eine NCO-Funktionlität von 2 bis 5, insbesondere von 2,5 bis 4,2 und einen NCO-Gehalt von 8 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 23, bezogen auf das Prepolymere sowie eine Viskosität von 5 bis 200, insbesondere von 10 bis 100 Pas bei 25 °C nach DIN 53015. Die Prepolymeren werden vorzugsweise hergestellt aus aliphatischen Diisocyanaten mit 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 8 C-Atomen und aus cycloaliphatischen Isocyanaten mit 5 bis 30, vorzugsweise 7 bis 12 C-Atomen. Darüber hinaus können aber auch aromatische Diisocyanate mit 8 bis 20 C-Atomen verwendet werden. Der Siedepunkt der Diisocyanate sollte max. bei 180 °C, vorzugsweise max. bei 160 °C bei 10 mbar liegen.

...

Diese Isocyanat-Prepolymeren werden wie üblich mit Katalysatoren für die Reaktion der Isocyanat-Gruppen mit HO-Gruppen, mit Treibmitteln und mit Schaumstabilisatoren in den Druckgefäßen gemischt. Außerdem können noch die üblichen Additive zugefügt werden wie Lösungsmittel, Flammenschutzmittel, Weichmacher sowie Zellregler und Alterungsschutzmittel. Es entsteht eine Lösung oder Emulsion.

Als Katalysator wird vorzugsweise Bis(dimethylaminoethyl)ether eingesetzt. Er soll nur die Reaktion der NCO-Gruppe mit OH-Gruppen katalysieren, nicht dagegen deren Trimerisierung bei der Lagerung.

Als Treibmittel wird vorzugsweise eingesetzt 1,1,1,2-Tetrafluorethan, 1,1-Difluorethan und Dimethylether. Es können aber auch eingesetzt werden n-Propan, n-Butan und Isobutan.

Als Schaumstabilisator wird vorzugsweise eingesetzt Siloxan-Oxyalkylen-Copolymeren, z.B. Tegostab B 8404 (Fa. Goldschmidt).

Der Inhalt der Druckgefäße setzt sich quantitativ vorzugsweise folgendermaßen zusammen:

- 50 bis 90, vorzugsweise 60 bis 85 Gew.-% an Isocyanat-Prepolymeren,
- 0,1 bis 5,0, vorzugsweise 0,5 bis 20 an Katalysatoren,
- 5 bis 35, vorzugsweise 10 bis 25 an Treibmittel und
- 0,1 bis 5,0, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 an Schaumstabilisator.

Von den fakultativen Additiven kann das Flammenschutzmittel in einer Menge von 5 bis 50, vorzugsweise von 10 bis 30 zugesetzt werden.

Die übrigen fakultativen Additive können in einer Menge von 0,1 bis 3,0 zugesetzt werden, insbesondere von 0,2 bis 1,5. Bei den Angaben handelt es sich um Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

Neben diesen Zusammensetzungen mit einem sehr geringen Gehalt an Diisocyanaten können auch übliche Zusammensetzungen mit den üblichen Gehalten an Isocyanaten eingesetzt werden, wenn ihnen unmittelbar vor ihrer Verwendung (Verschäumung), mindestens ein Trimerisierungskatalysator, zugesetzt werden, die zusätzlich noch die Feuchtigkeitshärtung beschleunigen können. Konkrete Beispiele für derartige Katalysatoren sind Dibutylzinnlaurat, Kaliumacetat, Kalium-2-ethylhexoat, N,N-Dimethylcyclohexylamin und Tris-2,4,6-(dimethylaminomethyl)phenol. So wird erreicht, daß nicht nur die Aushärtung des Schaumes beschleunigt wird, sondern daß auch das NCO-Polymer und Monomere im Behälter innerhalb 1 Tages in das polymere Isocyanurat überführt wird. Nach dieser Zeit ist nahezu kein monomeres Diisocyanat im restlichen Reaktionsgemisch mehr enthalten. Nach dieser Abreaktion können die Druckgaspackungen wie gewöhnliche Packungen entsorgt und recycelt werden, weil sie spätestens nach 24 Stunden nicht mehr als Gefahrstoff anzusehen sind.

Der Trimerisierungskatalysator muß getrennt von der übrigen Zusammensetzung gelagert werden und unmittelbar vor der Verschäumung hinzugefügt und gemischt werden. Dafür geeignete Aerosolpackungen sind bekannt (siehe z.B. EP 0 024 659 oder DE 36 10 345).

Um sicher zu sein, daß der Aminkatalysator und die Zusammensetzung ausreichend vermischt sind, ist es zweckmäßig, den Aminkatalysator zusammen mit einem Farbstoff und/oder Pigment zuzumischen. Falls die Mischung unvollständig war oder überhaupt nicht gemischt wurde, dann ist der Schaum ungleichmäßig eingefärbt oder überhaupt nicht gefärbt.

In einer anderen Ausgestaltung der Erfindung mischt man den normalen, für die Feuchtigkeitshärtung notwendigen Katalysator schon bei

...

der Abfüllung der Dosen zu. Nach der Entleerung der Dose wird dann ein weiterer Katalysator der in dem Druckgefäß noch vorhandenen Restmenge an Isocyanat-Prepolymerem zugesetzt, damit es innerhalb kurzer Zeit trimerisiert und sich dadurch in einen "Nichtgefahrstoff" umwandelt. Es entstehen nämlich dabei hochmolekulare spröde Polyisocyanurate. Wenn man niedermolekulare Monoalkohole wie z.B. Ethanol und Propanol im Überschuß hinzufügt, entstehen weichmacherähnliche Urethane. Falls man Diole mit einem Molekulargewicht von < 400 im Überschuß hinzufügt, entstehen oligomere Polyurethane mit OH-Endgruppen. Beides sind ebenfalls ungefährliche Stoffe.

Dafür geeignete Druckgasverpackungen sind ebenfalls bekannt und werden z.B. für Zweikomponenten-Polyurethanschäume eingesetzt. Vorzugsweise wird der Trimerisierungskatalysator, der Monoalkohol oder das Diol automatisch nach der normalen Verarbeitung des Schaumes freigesetzt. Dazu sind allerdings spezielle Verpackungen notwendig, wie sie z.B. in der EP 446 973 und EP 349 053 beschrieben sind. Beispielhaft sei erwähnt, daß in dem Druckbehälter ein weiterer kleiner Druckbehälter mit dem Katalysator enthalten sein kann, der sich automatisch entleert, wenn der Umgebungsdruck im großen Druckbehälter durch die Schaumentnahme auf weniger als 2,5 bar gefallen ist.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzungen ermöglichen die Herstellung eines Einkomponenten-Kunststoffschaumes, der wie üblich mit Umgebungsfeuchtigkeit aushärtet. Aber auch ein Zweikomponenten-Kunststoffschaum ist ohne weiteres möglich, wenn der Zusammensetzung ein Polyol in möglichst äquivalenten Mengen oder in einem geringen Unterschuß zugesetzt wird. Bei dem Polyol handelt es sich um üblicherweise eingesetzte Stoffe mit 2 bis 6 C-Atomen und 2 oder 3, vorzugsweise primären OH-Gruppen.

...

Der so hergestellte Kunststoffschaum eignet sich insbesondere zum Dämmen, Montieren und Dichten im Bauwesen, insbesondere vor Ort.

Die Erfindung wird anhand von folgenden Beispielen erläutert:

B i s p i l

Beispiel 1:

Aus 191 g eines handelsüblichen Cyclotrimerisates des Hexan-1,6-diisocyanat, welches einen NCO-Gehalt von 22,6 Gew.-% (= 1 Mol NCO) aufweist und unter den Bezeichnungen Tolonate HDT (Rhone-Poulenc) bzw. Desmodur N 3300 (Bayer) im Handel ist, wurde durch Addition von 0,05 Mol Ethylenglykol (= 0,1 Mol OH) ein hochviskoses Addukt mit einer Viskosität von ca. 10 Pas bei 25 °C (DIN 53015) hergestellt. Zu 96 g dieses NCO-Prepolymeren wurden 2,0 g eines handelsüblichen Silikon-Tensides mit der Bezeichnung Tegostab B-8404 (Fa. Goldschmidt) sowie 2,0 g eines Katalysators mit der Bezeichnung Texacat CD (chemische Bezeichnung: Bis(N,N-Dimethylaminoethyl)ether) zugesetzt und das Gemisch in einen Einweg-Druckbehälter eingefüllt. Anschließend wurden in den Druckbehälter 25,0 g Dimethylether und 10,0 g Tetrafluorethan (HFKW-134a) eingefüllt und der Druckbehälter so lange geschüttelt, bis das NCO-Prepolymere in der Treibgasmischung gelöst war. Der Gehalt an monomerem HDI betrug < 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung insgesamt.

Das gelöste Produkte wurde anschließend aus dem Druckbehälter entnommen und bei einer Temperatur von 25 °C (Raumtemperatur) und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % in eine Fuge mit den Abmessungen 3,0 x 5,0 x 50,0 cm gebracht und dort ausgehärtet. Der entstandene Schaum war durch folgende Daten gekennzeichnet:

...

Klebfreie Zeit der Oberfläche:	10 Minuten
Zeit bis zur vollständigen Härtung:	2 Stunden
Schaumstruktur:	feinzellig
Rohdichte des Schaumstoffes:	ca. 24 g/l
Härte des erhärteten Schaumstoffes:	elastisch

Beispiele 2 bis 9:

Bei den folgenden Beispielen wurde neben dem HDI-Cyclotrimerisat ein technisch verfügbares IPDI-Cyclotrimerisat verwendet, welches die Firma Hüls unter der Bezeichnung Vestanate T 1890/100 vermarktet (NCO-Gehalt: 17,0 bis 17,5 Gew.-%, Schmelzbereich: 100 bis 115 °C.

Monomeren-Gehalt: < 0,7 Gew.-%).

Beispiel-Nummer		2	3	4	5
HDI-Trimer	g	90,0	80,0	64,0	48,0
IPDI-Trimer	g	10,0	20,0	32,0	48,0
Silikon-Tensid	g	2,0	2,0	2,0	2,0
Texacat CD	g	2,0	2,0	2,0	2,0
Dimethylether	g	6,5	6,5	15,0	15,0
1,1,1-2-Tetrafluorethan	g	19,5	19,5	10,0	10,0
Summe	g	130,0	130,0	125,0	125,0
klebfreie Zeit, min		9	9	10	10
Härtungszeit, h		2	2	2	2
Rohdichte, g/l		22	24	24	23
Schaumhärte	w/hh	hh	hh	hh	h
Formänderung, %	<1	<1	20	<5	
Lagerstabilität 7)					
bei 50 °C, w	>4	>4	>4	>4	

...
...

Beispiel-Nummer		6	7	8	9
HDI-Trimer	g	90,0	90,0	90,0	90,0
IPDI-Trimer	g	10,0	10,0	10,0	10,0
Silikon-Tensid	g	2,0	2,0	2,0	2,0
Texacat ZF-20	g	2,0	2,0	2,0	2,0
Baysilonöl M 100 ¹⁾	g		0,02		
Dimethylether	g	6,5	6,5		
1,1,1,2-Tetra-					
fluorethan	g	19,5	19,5		21,0
1,1-Difluorethan	g			26,0	5,0
Summe	g	130,0	130,0	130,0	130,0
klebfreie Zeit, min ²⁾		9	9	9	9
Härtungszeit, h ³⁾		2	2	2	2
Rohdichte, g/l ⁴⁾		23	25	22	25
Schaumhärte ⁵⁾		hh	hh	hh	hh
Formänderung, % ⁶⁾		>30	9	15	8

...

Anmerkungen zu den vorhergehenden Tabellen

- 1) Baysilonöl M 100 ist ein Polydimethylsiloxan mit endständigen Trimethylsiloxy-Gruppen und einer Viskosität von $140 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ bei 20 °C der Fa. Bayer.
- 2) Die klebfreie Zeit ist die Zeit vom Beginn des Verschäumens, bis der Schaum nicht mehr klebrig ist.
- 3) Die Härtungszeit ist die Zeit von Beginn des Verschäumens, bis der Schaum mit einem Messer schneidbar ist, ohne daß Schaumreste haften bleiben.
- 4) Die Rohdichte wurde nach der SKZ-Methode bestimmt.
- 5) Die Schaumhärte wurde durch Druckversuche nach DIN 53421 bestimmt.

Die Bewertung wurde anhand der Druckspannung bei 10 % Stauchung vorgenommen.

Dabei bedeuten h (= hart) bei $> 10 \text{ N/cm}^2$,
hh (= halbhart) bei 1 bis 10 N/cm^2 und
w (= weich) bei $< 1 \text{ N/cm}^2$.

- 6) Die Formänderung wurde nach der SKZ-Methode bestimmt (= Prüfbestimmungen für Polyurethan-Montageschaumstoff, herausgegeben vom Süddeutschen Kunststoff-Zentrum im Juli 1982).
- 7) Die Lagerstabilität wurde folgendermaßen bestimmt:
Die Viskosität der Proben wurde mit einem Rotationsviskosimeter (Brookfield RVT, Spindel 7, 50 Upm, 25 °C) bestimmt. Anschließend wurde das Prepolymere bei 50 °C gelagert und nach je 1 Woche kurzzeitig auf 25 °C abgekühlt und die Viskosität erneut bestimmt. Die Dauer bis zur Verdreifachung der Startviskosität wird als Lagerstabilität definiert.
w bedeutet Wochen.

...

- 8) Der Gehalt an Diisocyanat-Monomerem im Prepolymeren bzw. in der Zusammensetzung wird auf der Grundlage der HPLC bestimmt (High Pressure Liquid Chromatographie).

Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur Herstellung von Schaumkunststoffen aus Einweg-Druckbehältern, dadurch gekennzeichnet, daß ihr in dem Druckbehälter verbliebener Rest spätestens 1 Tag nach der Anwendung einen Gehalt an Diisocyanat-Monomeren von weniger als 2,0 Gew.-% hat, bezogen auf den Restinhalt des entleerten Gebindes.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Gehalt an Diisocyanat-Monomeren kleiner als 1,0 bzw. 0,5 Gew.-% ist, bezogen auf den Gesamtinhalt des Gebindes, und zwar vorzugsweise bereits vor der Anwendung.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung vor der Anwendung folgende Komponenten enthält:
 - A) als reaktive Komponente mindestens ein Isocyanat-Prepolymer mit einem Gehalt an Diisocyanat-Monomeren von weniger als 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Prepolymere, mit einer NCO-Funktionalität von 2 bis 5, mit einem NCO-Gehalt von 8 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Prepolymere und mit einer Viskosität von 5 bis 200 Pa·s bei 25 °C nach DIN 53015, wobei das Prepolymere hergestellt wurde aus aliphatischen Diisocyanaten mit 2 bis 36 C-Atomen, cycloaliphatischen Diisocyanaten mit 5 bis 30 C-Atomen und/oder aromatischen Diisocyanaten mit 8 bis 20 C-Atomen, jeweils mit einem Siedepunkt von max. 180 °C bei 10 mbar,
 - B) mindestens einen Katalysator für die Reaktion der Isocyanat-Gruppe mit HO-Gruppen,
 - C) mindestens ein Treibmittel,
 - D) mindestens einen Schaumstabilisator sowie

...

E) ggfl. Additive wie Lösungsmittel, Flammeschutzmittel und Weichmacher.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Komponente ein Cyclotrimerisat eines Diisocyanates (Isocyanurat) ist, insbesondere Gemische aus HDI und IPDI sowie deren Mischtrimerisate.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Komponente ein Prepolymer aus Diisocyanaten und/oder Isocyanuraten mit NCO-Gruppen und Polyolen ist.
6. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Prepolymere aus Diisocyanaten mit unterschiedlicher Reaktivität der NCO-Gruppen hergestellt wurde.
7. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch folgende Mengenangaben:
 - 50 bis 90 Gew.-% des Prepolymeren,
 - 0,1 bis 5,0 Gew.-% des Katalysators,
 - ~~- 5~~ bis 35 Gew.-% des Treibmittels,
 - 0,1 bis 5,0 Gew.-% des Schaumstabilisators und
 - 0 bis 51,5 Gew.-% an Additiven.
8. Einkomponenten-Kunststoffschaum, herstellbar aus der Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 und Feuchtigkeit.
9. Zweikomponenten-Kunststoffschaum, herstellbar aus der Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 als erster Komponente und einem Polyol als zweiter Komponente.

...

10. Kunststoffschaum nach einem der Ansprüche 8 oder 9, gekennzeichnet durch seine Verwendung als Dämm- oder Montage-Schaum, insbesondere vor Ort.

Zusammenfassung

"Schaumkunststoff aus Einweg-Druckbehältern"

Es wird eine Zusammensetzung zur Herstellung von Schaumkunststoffen aus Einweg-Druckbehältern beschrieben, die sich dadurch auszeichnet, daß ihr in dem Druckbehälter verbliebener Rest spätestens 1 Tag nach der Anwendung (Verschäumung) einen Gehalt an Diisocyanat-Monomeren von weniger als 2,0 Gew.-% hat, bezogen auf den Restinhalt des entleerten Gebindes. Wegen dieses um den Faktor > 5 verringerten Gehaltes ist der verbliebene Rest viel weniger umweltschädigend als bisher.